

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-341066

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

H05K 1/09

C25D 1/04

C25D 7/06

H05K 3/38

(21)Application number : 09-152081

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE
FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

(22)Date of filing : 10.06.1997

(72)Inventor : INADA TAKASHI
KIYONO SHOZO
TOSHIMA HIDEKATSU
FURUYA SHUICHI

(54) COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT AND COPPER FOIL WITH RESIN ADHESIVE FOR
PRINTED CIRCUIT AND COPPER-CLAD LAMINATION BOARD FOR PRINTED CIRCUIT
USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the junction strength between a copper foil and an insulation resin board by forming a primary protrusion on a relatively smooth electrolytic copper foil and a secondary protrusion on the surface by specifying the content with a specific diameter.

SOLUTION: In a copper foil for printed circuit that is used while being joined to an insulation resin board, a group of primary protrusions are formed on a surface that is joined to the insulation resin board made of copper foil. Then, a group of secondary protrusions are formed on a junction surface where a group of primary protrusions are formed. At this point, a group of primary protrusions include a primary protrusions with the maximum diameter of 0.5-2.0 μm by at least 80% of the entire primary protrusion, and at the same time includes the secondary protrusion with the maximum diameter of 0.01-0.5 μm by at least 80% of the entire secondary protrusions. Then, a surface roughness Rz of the junction surface where a group of primary protrusions and a group of secondary protrusions of the copper foil are formed is regulated to 1-4 μm, thus forming a fine circuit by etching and improving the junction strength with the insulation resin board.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-341066

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

A

C 2 5 D 1/04

C 2 5 D 1/04

3 1 1

7/06

7/06

H 0 5 K 3/38

H 0 5 K 3/38

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-152081

(22) 出願日

平成9年(1997)6月10日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 591056710

古河サーキットフォイル株式会社

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

(72) 発明者 稲田 孝

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 清野 正三

栃木県今市市荊沢601番地の2 古河サー

キットフォイル株式会社今市事業所内

(74) 代理人 弁理士 井上 満

最終頁に続く

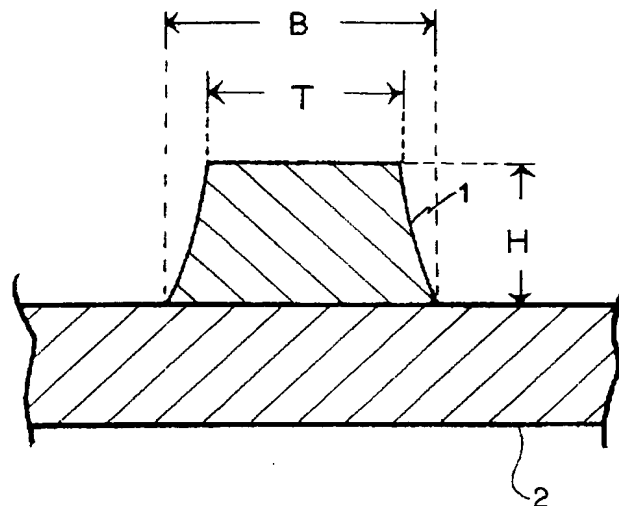
(54) 【発明の名称】 印刷回路用銅箔、前記銅箔を用いた印刷回路用樹脂接着剤付銅箔、および前記銅箔を用いた印刷回路用銅張り積層板

(57) 【要約】

【課題】 銅箔と絶縁樹脂板との接合強度が高く、かつ超微細配線回路を良好な形状に形成できる印刷回路用銅箔を提供する。

【解決手段】 絶縁樹脂板に接合して用いられる印刷回路用銅箔において、前記印刷回路用銅箔の絶縁樹脂板と接合する面に、一次突起物群が形成され、前記一次突起物群が形成された接合面に二次突起物群が形成され、前記一次突起物群は最大径が0.5～2.0 μm の一次突起物を一次突起物全体の80%以上含み、前記二次突起物群は最大径が0.01～0.5 μm の二次突起物を二次突起物全体の80%以上含み、前記銅箔の一次突起物群および二次突起物群が形成された接合面の表面粗さR_zが1～4 μm の印刷回路用銅箔。

【効果】 突起物が一次と二次の二重に形成されているため絶縁樹脂板との接合強度が高い。また表面粗さR_zが1～4 μm と比較的平滑なためエッチング時間を短くでき配線回路1が良好な形状に形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁樹脂板に接合して用いられる印刷回路用銅箔において、前記印刷回路用銅箔の絶縁樹脂板と接合する面に、一次突起物群が形成され、前記一次突起物群が形成された接合面に二次突起物群が形成され、前記一次突起物群は最大径が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の一次突起物を一次突起物全体の 80% 以上含み、前記二次突起物群は最大径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の二次突起物を二次突起物全体の 80% 以上含み、前記銅箔の一次突起物群および二次突起物群が形成された接合面の表面粗さ R_z が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ であることを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項 2】 前記一次および二次突起物の主成分が銅であることを特徴とする請求項 1 記載の印刷回路用銅箔。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の印刷回路用銅箔の一次および二次突起物形成前の接合面の表面粗さ R_z が $2 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする印刷回路用銅箔。

【請求項 4】 請求項 1、2、3 のいずれかに記載の印刷回路用銅箔の一次および二次突起物形成後の接合面に樹脂接着剤が塗布されていることを特徴とする印刷回路用樹脂接着剤付銅箔。

【請求項 5】 請求項 1、2、3、4 のいずれかに記載の印刷回路用銅箔が絶縁樹脂板に接合されていることを特徴とする印刷回路用銅張り積層板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に高密度超微細配線回路基板用に好適な印刷回路用銅箔、前記銅箔を用いた印刷回路用樹脂接着剤付銅箔、および前記銅箔を用いた印刷回路用銅張り積層板に関する

【0002】

【従来の技術】印刷回路基板は、通常、フリフレグと称する絶縁樹脂板と印刷回路用銅箔とを重ね合わせ、これを加熱プレスして接合させ、前記銅箔の表面に印刷法や写真法で回路となる部分をマスクし、前記マスクした部分以外をエッチングにより溶解除去して回路を形成する方法により製造される。前記絶縁樹脂板には、ガラス・エポキシ樹脂、ガラス・ポリイミド樹脂、紙・フェノール樹脂などが用いられ、前記印刷回路用銅箔には主に電解銅箔が用いられている。前記電解銅箔は、銅の電解液中で負に荷電された金属製回転ドラム上に銅を析出させ、この析出銅を連続的に剥離して製造される。この電解銅箔は、ドラム側の面は比較的平滑になり、銅が電解析出する側の面（マット面）は比較的粗面になる。銅箔と絶縁樹脂板の接合強度は銅箔面が粗いほど高くなるので、通常、マット面を接合面にする。接合強度（引剥し強さ）をより高めるため、電解析出の最終過程で電流密度を高めて銅を樹枝状に析出させて表面粗さ R_z を $6 \sim 9 \mu\text{m}$ 程度（銅箔厚さ $18 \mu\text{m}$ の場合）に粗くすること

も行われている。

【0003】ところで電算機などを中心とした最近の電子技術の進歩により、小型で高密度の回路を内蔵した IC や LSI が開発され、これに対応して配線ピッチが $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、配線幅が $30 \mu\text{m}$ 前後の超微細配線回路基板が要求されるようになった。

【0004】しかし、このような超微細配線回路基板を従来法により製造するには種々の問題、例えば、印刷回路用銅箔では配線回路を良好な形状に形成できないという問題がある。図 1 は回路基板の横断面説明図で、配線回路 1 の形状の良否はエッチングファクター E_f ($E_f = 2H / (B - T)$ （但し、 H ：配線回路の高さ、 B ：同底部幅、 T ：同頂部幅））で評価される。図 1 で 2 は絶縁樹脂板である。ところで、エッチングファクター E_f はエッチング条件に応じて決まるが、銅箔の厚さが厚い場合は、エッチングに長時間を要し、配線回路の頂部は必要以上にエッチングされて、例えば配線回路底部幅 $50 \mu\text{m}$ 程度を製造する際、配線回路頂部は極端に狭くなり、つまりエッチングファクターが小さくなって実用上好ましくない。このため、最近では、厚さが $9 \sim 12 \mu\text{m}$ 程度の薄手の電解銅箔が用いられるようになった。この薄手の電解銅箔はハンドリング性は悪いが、エッチングファクター E_f は大幅に改善される。

【0005】しかし、超微細配線回路の場合は、薄手の銅箔を用いても、表面粗さ R_z が大きいと、銅箔表面の凸部が絶縁層に深く食込み、この食込み部分は後に短絡などの原因になるためエッチング時間を延長して溶解除去するが、そうすると先に形成されたていた配線回路頂部はさらにエンチングされてその形状が悪化するという問題がある。

【0006】また多層回路の場合は、高密度実装するために絶縁層を薄くする傾向にあるが、表面粗さ R_z の大きい銅箔を用いると、絶縁層を隔てた隣りの配線層との間隔が接近してマイグレーションや短絡などの電氣的障害が生じ易くなる。

【0007】前述のように、回路形状の不良や短絡に関する問題は、銅箔の厚さを薄くし、また表面粗さ R_z を小さくすることで解決できるが、表面粗さ R_z があまり小さいと、銅箔と絶縁樹脂板との接合強度が低下して、使用中の振動や熱履歴による応力で配線回路が絶縁樹脂板から剥離し易くなるという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このようなことから、表面粗さ R_z が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の比較的平滑な電解銅箔の表面に粒径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の銅粒子を析出させ、この銅粒子のアンカー効果により接合強度を高める方法が提案されたが、十分な接合強度は得られなかった。またこの方法で、析出時間を長くして銅粒子の析出量を増やそうとすると銅粒子が多層に析出して銅箔のマット面が粗くなり、エッチングで良好な配線回路が形成できないという

問題が生じる。

【0009】このようなことから、本発明者等は鋭意研究を行い、比較的平滑な電解銅箔上に一次突起物を形成し、さらにその表面に二次突起物を形成することで、表面粗さRzを大きくしないで絶縁樹脂板との接合強度を高め得ることを見出し、さらに研究を進めて本発明を完成させるに至った。本発明は、銅箔と絶縁樹脂板との接合強度が高く、かつ超微細な配線回路を歩留り良く形成できる印刷回路用銅箔、前記銅箔を用いた印刷回路用樹脂接着剤付銅箔、および前記銅箔を用いた印刷回路用銅張り積層板を提供することを目的とする

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、絶縁樹脂板に接合して用いられる印刷回路用銅箔において、前記印刷回路用銅箔の絶縁樹脂板と接合する面に、一次突起物群が形成され、前記一次突起物群が形成された接合面に二次突起物群が形成され、前記一次突起物群は最大径が0.5～2.0μmの一次突起物を一次突起物全体の80%以上含み、前記二次突起物群は最大径が0.01～0.5μmの二次突起物を二次突起物全体の80%以上含み、前記銅箔の一次突起物群および二次突起物群が形成された接合面の表面粗さRzが1～4μmであることを特徴とする印刷回路用銅箔である

【0011】請求項2記載の発明は、前記一次および二次突起物の主成分が銅であることを特徴とする請求項1記載の印刷回路用銅箔である

【0012】請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の印刷回路用銅箔の一次および二次突起物形成前の接合面の表面粗さRzが2μm以下であることを特徴とする印刷回路用銅箔である。

【0013】請求項4記載の発明は、請求項1、2、3のいずれかに記載の印刷回路用銅箔の一次および二次突起物形成後の接合面に樹脂接着剤が塗布されていることを特徴とする印刷回路用樹脂接着剤付銅箔である

【0014】請求項5記載の発明は、請求項1、2、3、4のいずれかに記載の印刷回路用銅箔が絶縁樹脂板に接合されていることを特徴とする印刷回路用銅張り積層板である。

【0015】

【発明の実施の形態】請求項1記載の発明の印刷回路用銅箔は、絶縁樹脂板との接合面に一次突起物群を形成し、さらに、前記一次突起物が形成された面に二次突起物群を形成し、かつ前記接合面の表面粗さRzを4μm以下にしたもので、表面粗さを小さくすることでエッチングによる微細回路の形成を可能にし、表面粗さRzが小さいことによる絶縁樹脂板との接合強度の低下は、突起を二重にしてそのアンカー効果と絶縁樹脂板との接触面積の増大により改善したものである。本発明において、表面粗さRzとは、JIS-B0601で規定される10点平均の粗さのことである

【0016】前記一次突起物群を構成する一次突起物の最大径が2.0μmを超えると一次突起物の絶縁樹脂板に食込んだ突起部分のエッチング除去に長時間を要して、配線回路が形状不良を起こす恐れが多く、また最大径が0.5μm未満ではそのアンカー効果が不十分で銅箔と絶縁樹脂板との間の接合強度の向上に十分寄与しなくなる。したがって望ましい一次突起物の最大径は0.5～2.0μmということになるが、前記望ましい最大径の一次突起物の必要含有比率（個数比率）は、本発明者等の実験結果によると80%以上で、前記含有比率が80%未満では、配線回路の形状を良好に保ち、かつ絶縁樹脂板との間で十分な接合強度が得られなくなる。

【0017】前記一次突起物の形状は粒子状、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状など任意である。一次突起物が形成された面に形成する二次突起物の形状も任意であるが、銅箔の表面粗さRzを大きくしないで、銅箔と絶縁樹脂板との接触面積を増大させる形状、例えば、粒状、細毛状などが望ましい。

【0018】前記二次突起物群を形成する二次突起物の最大径は0.5μmを超えると銅箔の表面粗さRzが大きくなって銅箔凸部が絶縁樹脂板に食込んでそのエッチング除去に時間が掛かり先に形成された配線回路が形状不良となる恐れがあり、二次突起物の最大径が0.01μm未満では銅箔と絶縁樹脂板との接合強度の向上が十分に得られなくなる。したがって望ましい二次突起物の最大径は0.01～0.5μmということになるが、前記望ましい最大径の二次突起物の必要含有比率（個数比率）は、本発明者等の実験結果によると80%以上で、前記含有比率が80%未満では、配線回路の形状を良好に保ち、かつ絶縁樹脂板との間で十分な接合強度が得られなくなる。

【0019】本発明において、銅箔の一次および二次突起物形成後の接合面の表面粗さRzを1～4μmに規定する理由は、1μm未満では、銅箔と絶縁樹脂板との接合強度が不足し、4μmを超えると絶縁樹脂板に食込んだ銅箔凸部の除去に時間が掛かり、配線回路の頂部が必要以上にエッチングされ、該配線回路の形状が不良になるためである。

【0020】本発明にて用いられる印刷回路用銅箔には電解銅箔や圧延銅箔が用いられる。しかし、圧延銅箔には、厚さが9μm程度になると加工工程が増えるため均一な厚さの広幅箔が得難くなり、また製造コストも高いという難点がある。これに対し電解銅箔は5～12μmの極薄箔でも均一な厚さの広幅箔が比較的低コストで得られる。電解銅箔は生産効率を上げるため、通常、20～150A/dm²の高電流密度で製造されるため、厚さ18μmの銅箔の場合で表面粗さRzは5μm前後になる。しかし、市販の装飾用光沢銅メッキ浴にチオ尿素や糖蜜などを添加し、電流密度を20A/dm²以下にするなど電解条件を適切に選定することにより、表面粗

さ R_z が $1 \mu m$ 前後の平滑な電解銅箔を製造できる。その他従来からの電解研磨法や化学研磨法を用いて電解銅箔の表面粗さをさらに小さくすることもできる。

【0021】本発明において、一次突起物を形成する方法には、電解液を用いる電着法や無電解電析法、メタライジング法、スプレー法、蒸着法、スパッタリング法、プラズマ法などの種々の方法が適用できる。前記方法の中では、電析法が、突起物を広い面積にわたって均一な形状に形成でき、また銅箔との密着強度も高く最も適している。電析浴には通常の硫酸銅浴などが用いられる。

【0022】二次突起物は、一次突起物を形成後、銅箔を別の電析浴に導いて連続的に電析させる方法、一次突起物形成後の銅箔表面に同一電析浴中に電析条件を変えて電析させる方法などにより形成できる。

【0023】一次および二次突起物の形状、大きさ、析出量は、電析浴の組成、温度、電流密度、処理時間などを選定して制御できる。このとき、二次突起物は一次突起物の凸部だけでなく凹部にも均一に形成させるのが望ましい。電析浴には、硫酸銅溶液に、例えば砒素などの無機系添加剤やベンゾキノリンなどの有機系添加剤を加えたものなどが使用できる。

【0024】本発明において、一次および二次突起物の材質は、銅、銅-亜鉛合金、銅-ニッケル合金、亜鉛-ニッケル合金などである。一次および二次の突起物の材質は同じでも違っていても良いが、両者とも銅を電析させるのが銅箔と一次突起物、一次突起物と二次突起物の密着性が良好となり望ましい。突起物は、なるべく銅箔全面に同じ大きさで、均一に分布すること、銅箔との密着力が十分大きいことが望ましい。小さい一次突起物を多数形成しようとする、樹枝状に電析して、表面粗さ R_z が大きくなり、超微細な配線回路を良好な形状に形成するのが困難になる。従って一次突起物はなるべく一層に均一に析出させるのが望ましい。

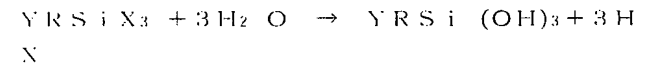
【0025】本発明において、原料銅箔（一次突起物形成前の銅箔）の表面粗さ R_z が大きいと、後の突起物形成工程で突起物が銅箔表面のヒーク部分に集中して形成されるため最終製品の表面粗さ R_z が大きくなり易く、一次および二次突起物形成後の表面粗さ R_z が $4 \mu m$ 以下の銅箔が得難くなる。従って原料銅箔はなるべく表面粗さ R_z が小さく平滑なものを用いるのが望ましい。本発明において、突起物形成前の銅箔に、接合面の表面粗さ R_z が $2 \mu m$ 以下の比較的平滑な電解銅箔を用いると、突起物形成後の原料銅箔の表面粗さを容易に $4 \mu m$ 以下にすることができ望ましい。

【0026】本発明において、電解銅箔の一次および二次突起物形成後の接合面に、亜鉛、ニッケルなど、またはこれらを1種以上含む合金を $0.001 \sim 0.5 \mu m$ 程度に薄く電気めっきなどで被覆処理すると、銅箔からの突起物の脱落および銅箔表面の酸化が防止され、回路基板に対する様々な加工条件や使用条件に対し、絶縁樹

脂板との接合強度が低下するのを抑制できる。金属被覆処理は、これらの効果を有するものなら何でも良いが、なるべく凹部にも凸部にも均一な厚さに被覆させるのが良い。

【0027】前記銅箔はさらにクロメート処理を施して酸化防止層を形成するのが望ましい。クロメート処理とは、クロム含有水溶液またはクロムと亜鉛を含む水溶液を用いて、前記銅箔表面にクロム酸化物とその水和物、または亜鉛またはその酸化物とクロム酸化物との混合物及びその水和物を付着させる処理のことで、例えば特開昭 6 0 - 8 6 8 9 4 号公報に記載されている方法などによりクロム量が $0.01 \sim 0.2 mg/dm^2$ 付着させることにより優れた防食効果が得られる。

【0028】前記銅箔は最外層にさらにシランカップリング処理を施すのが望ましい。シランカップリング処理を施すことにより、銅箔と絶縁樹脂板との接合強度を向上させることができる。シランカップリング処理とは、前記銅箔の表面に、例えば、 $YRSiX_3$ （式中、Yは有機マトリクスポリマーと結合可能な有機官能基、Rはアルキル基、Xは独立した加水分解性の基）で表わされる化合物（カップリング剤）の水溶液を塗布し乾燥する処理のことで、前記化合物は空気中の水分や銅箔表面の水和酸化物に吸着した水分によって下式のように加水分解してシラノール基を有する化合物を生成する。



このシラノール基を有する化合物は銅箔の突起物形成面、或いはクロム水和物層表面と結合し、Yで示される有機官能基は銅箔と絶縁樹脂板を接合する際に絶縁樹脂と結合する。XとしてはC1基、アルコキシ基など、Yとしてはビニル基、エポキシ基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、アミノ基、N-(2-アミノエチル)アミノ基などがある。シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。シランカップリング処理は、通常、前記シランカップリング剤の $0.001 \sim 5 wt\%$ の水溶液を銅箔表面に塗布し、水洗することなく加熱乾燥して行う。シラン系カップリング剤に替えて、チタン系、ジルコニウム系などのカップリング剤で処理しても同様の効果が得られる。本発明において、前記金属被覆処理、クロメート処理、シランカップリング処理は、通常、この順に施されるが、用途によっては施さなくても良く、また1処理だけ施しても、またどれか2処理を選んで施しても良い。

【0029】本発明の銅箔は、例えば、前記3処理を順に施したのち、エポキシ樹脂ブレイク材（Bステージ（半硬化状態）のエポキシ樹脂含浸基材）などと積層して銅

張り積層板にする。ここで、積層工程前に予め前記銅箔に樹脂接着剤を塗布乾燥して樹脂接着剤付銅箔にしておく。と絶縁樹脂板との接合がより良好に行える。また多層回路基板を作製する際、内層用基板との間にフリフレグを介在させずに絶縁樹脂付銅箔を接合することも可能である。本発明の樹脂接着剤付銅箔に用いられる樹脂接着剤にはフリフレグ材に用いられるのと同種の熱硬化性接着樹脂、例えば未硬化のエポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、ホリアミドイミド系樹脂、フェノール系樹脂、BT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂などが用いられる。これらの樹脂は用途に応じて単独で、または混合したり、変性したりして用いられる。これら樹脂は、通常、膨張率が同じで樹脂同志の親和性が良いため、フリフレグの樹脂と同種類のものを使用するのが望ましい。

【0030】樹脂接着剤付銅箔は、これらの未硬化接着剤樹脂の溶液を銅箔の接着面に塗布し、約100～200℃前後の乾燥炉で乾燥してBステージにしたもので、接着剤樹脂の厚さは、通常、乾燥後で20～100μm程度である。これを後に内層となる回路基板と直接またはフリフレグを介して積層して加圧下で加熱硬化させて接合する。本発明の樹脂接着剤付銅箔は、銅箔が5～12μmの極薄手でハンドリング性が悪い場合でも、樹脂接着剤がバックアップ材になり材料に剛性が生じ取扱い易くなる。また、この樹脂接着剤付銅箔は、フリフレグを用いなくても内層回路基板との接合が可能であるためフリフレグを挿入する手間が省け、かつ絶縁層を大幅に薄くすることが可能となる。

【0031】本発明の銅箔の突起物形成面に絶縁樹脂板を接合した印刷回路用銅張り積層板は、銅箔と絶縁樹脂板との接合強度が高く、かつ高密度の超微細配線回路を良好な形状にエッチングできる。従って信頼性の高い超微細配線回路基板が得られる。

【0032】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

（実施例1）電解銅箔試作用電解槽を用い、市販の表面光沢浴で縦横各々300mm、厚さ12μmの電解銅箔を試作した。以下に浴組成と電解条件を記す。

〔浴組成〕銅：55g／リットル、硫酸：55g／リットル、塩化物イオン：90ppm（NaClとして）、光沢用添加剤：日本シェーリング製カハラシド210（キヤップ剤5ml／リットルと光沢剤A0.5ml／リットル含有）

〔条件〕対極：含リン銅板、液温：26℃、電流密度：6A／dm²

次にこの電解銅箔（試料No.2）の電解面（マット面）の表面粗さR_zをJIS-B0601に準じて測定したところ10点平均の表面粗さR_zは1.1μmであった。

【0033】次に前記電解銅箔を次の組成の電析浴で5秒間処理して粗面化処理（表面に粉粒体が分散電析した状態にする処理）を施した。

〔浴組成〕銅：30g／リットル、硫酸：60g／リットル、砒素：0.5g／リットル

〔条件〕浴温度：20℃、電流密度：30A／dm²

次いで、下記組成の電析浴で10秒間処理して銅箔のマット面に銅の一次突起物を形成した（前記粉状銅粒を銅箔面に固定する、試料No.3）。

〔浴組成〕銅：80g／リットル、硫酸：70g／リットル

〔条件〕浴温度：55℃、電流密度：20A／dm²

この試料No.3を顕微鏡写真で観察したところ、微細な粒状の突起物が光沢表面上全面に形成されていた。顕微鏡写真で測定の結果、最大径が0.5～2.0μmの一次突起物は一次突起物全体の87%含まれており、この銅箔の10点平均の表面粗さR_zは2.2μmであった。

【0034】引続き下記の浴組成と条件で10秒間電析処理して、一次突起物を形成した表面に二次突起物を形成した（試料No.1）。

〔浴組成〕銅：10g／リットル、硫酸：60g／リットル

〔条件〕浴温度：25℃、電流密度：10A／dm²

この試料No.1の表面を顕微鏡写真で観察したところ、一次突起物を形成した表面に微細な粒状の二次突起物が均一に形成されており、最大径が0.01～0.5μmの二次突起物は二次突起物全体の84%含まれていた。またこの銅箔の接合面のR_zは10点平均で2.5μmであった。

【0035】次に下記浴組成と条件で試料No.1～3の接合面に亜鉛メッキ処理を施した。

〔浴組成〕硫酸亜鉛7水塩：20g／リットル、水酸化ナトリウム：80g／リットル

〔条件〕温度：28℃、電流密度：0.5A／dm²、処理時間：2秒、対極：ステンレス板。

次に、これらの銅箔を水洗した後、三酸化クロム4g／リットル、pH11.5の水酸化ナトリウム水溶液に55℃で6秒間浸漬してクロメート処理した後、水洗し乾燥した。

【0036】次にこれらの銅箔をシランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン2g／リットルの水溶液に10秒間浸漬した後、軟質ゴム製の板でこいて水切りし、100℃で加熱乾燥してシランカップリング処理を施した。

【0037】この後、市販の厚さ0.3mmのガラスエポキシ樹脂フリフレグシート（FR-4）を5枚重ね、その両面に前記銅箔を粗化面を内側にして配置し、これを2枚の平滑なステンレス板で挟んで50kg／cm²の圧力を掛けてプレスしつつ170℃で60分間加熱して厚さ1.5mmの両面銅張り積層板を試作した。これら試料No.1～3の銅箔を用いた各々の両面銅張り積層板から試験片を切出しJIS-C6511に準拠して銅箔の引剥し強さを求めた。

【0038】次に、これらの両面銅張り積層板に紫外線硬化液体レジスト剤を乾燥上りりで $2.5\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、配線回路幅 $100\mu\text{m}$ 、配線回路間のギャップ $100\mu\text{m}$ 、配線回路ピッチ $200\mu\text{m}$ の微細回路を紫外線露光して現像した後、塩化第2鉄 2.0モル/リットル 、塩酸 0.4モル/リットル のエッチング液をスプレーで吹付けてエッチングを行った。エッチング時間は予備試験で2秒おきにエッチング試料を採取して、配線

回路基部周辺のエッチング残がなくなる最適時間を求めて決定した。エッチング後の試験片の断面を写真に撮り、配線回路の頂部幅（T）、同底部幅（B）、高さ（H）を測定し、これら測定値を式 $E_r = 2H / (B - T)$ に代入してエッチングファクター E_r （以下 E_r と記す）を算出した。

【0039】

【表1】

分類	試料 No	Rz μm	一次突起物 0.5～2.0 μm の比率	二次突起物 0.01～0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E_r	配線回路形状
本発明例	1	2.5	87%	84%	1.15	4.9	良好
参考例	2	1.1	——	——	0.43	5.9	良好
	3	2.2	87%	——	0.85	5.1	良好

【0040】表1より明らかなように、一次突起物を形成した表面に二次突起物を形成した本発明の試料No.1は銅箔の引剥し強さが大きく、またエッチングファクター E_r が大きく配線回路形状が良好である。引剥し強度が 1kg/cm^2 以下であると回路基板として実用性に若干問題があるが、本発明の試料No.1を用いた積層板は実用上問題のない値を示した。これに対し、突起物を形成していない参考例のNo.2や一次突起物のみを形成した参考例のNo.3は引剥し強さが低かった。なお、No.1、2、3のエッチング時間は、それぞれ30、24、28秒であつた。

【0041】（実施例2）一次および二次突起物の電析条件を変えた他は、実施例1のNo.1と同じ方法により銅箔を試作し、これに実施例1と同様にして、亜鉛メッキ処理、クロメート処理、シランカップリング処理を順に施し、次いで処理後の銅箔を用いて両面銅張り積層板を試作した。この積層板について実施例1と同じ方法で銅箔の引剥し強さと E_r を測定した。結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

分類	試料 No	Rz μm	一次突起物 0.5～2.0 μm の比率	二次突起物 0.01～0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E_r	配線回路形状
本発明例	4	2.2	84%	81%	1.12	5.5	良好
	5	3.9	86%	86%	1.23	4.5	良好

【0043】表2より明らかなように、本発明例のNo.4、5はいずれも引剥し強さが高く、実用的に問題がなく、またエッチングファクター E_r が大きく配線回路形状も良好に形成できた。

【0044】（実施例3）実施例1の亜鉛メッキ処理、クロメート処理、シランカップリング処理後の銅箔試料No.1～3の銅箔の各々に市販DR-4用エポキシ樹脂をロールコーターで $50\mu\text{m}$ 厚さに塗布し、その後150

℃で2分間乾燥して樹脂接着剤付銅箔を試作した（試料No.6、7、8）。この樹脂接着剤付銅箔を実施例1と同じ方法でガラスエポキシ樹脂プリプレグシートと積層して両面銅箔積層板を試作し、この積層板について、実施例1と同じ方法により銅箔の引剥し強さおよび E_r を測定した。

【0045】

【表3】

分類	試料 No	R z μm	一次突起物 0.5 ~ 2.0 μm の比率	二次突起物 0.01 ~ 0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E ₁	配線回路形状
本発明例	6	2.5	83%	84%	1.21	5.1	良好
参考例	7	1.1	——	——	0.45	5.9	良好
	8	2.4	83%	——	0.88	5.3	良好

【0046】表3より明らかなように、本発明例の試料No.6は、銅箔の引剥し強さおよびE₁に優れている。特に、樹脂接着剤を塗布した樹脂接着剤付銅箔を用いたため引剥し強さは実施例1のNo.3に較べて一層向上した。これに対し、参考例のNo.7,8は、樹脂接着剤付銅箔を用いたにも関わらず、引剥し強さが実用上不十分であった。

【0047】（比較例1）一次突起物のみを形成させた実施例1のNo.3の銅箔の一次突起物の表面に、種々の径

の二次突起物を形成させ、これに実施例1と同じ条件で亜鉛メッキ、クロメート処理、シランカップリング処理を順に施し、さらにガラスエポキシ樹脂プリプレグシートと積層して両面銅張り積層板を試作し、この積層板について銅箔の引剥し強さとE₁を実施例1と同じ方法により測定した。

【0048】

【表4】

分類	試料 No	R z μm	一次突起物 0.5 ~ 2.0 μm の比率	二次突起物 0.01 ~ 0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E ₁	配線回路形状
比較例	9	4.2	87%	65%	1.24	3.4	不良
	10	2.4	87%	74%	0.85	5.5	良好

【0049】表4より明らかなように、No.9は二次突起物の径が大きいためR zが大きくなり、その結果E₁が低下して配線回路形状が不良になった。No.10は二次突起物が小さいため、銅箔の引剥し強さが低かった。

【0050】（比較例2）実施例1において、一次突起物の径を種々に変え、その上に実施例1のNo.1と同じ径の二次突起物を形成した銅箔を試作した。得られた銅箔

に実施例1と同じ条件で亜鉛メッキ、クロメート処理、シランカップリング処理を順に施し、さらにガラスエポキシ樹脂プリプレグシートと積層して両面銅張り積層板を試作し、実施例1と同じ方法により銅箔の引剥し強さとE₁を測定した。結果を表5に示す。

【0051】

【表5】

分類	試料 No	R z μm	一次突起物 0.5 ~ 2.0 μm の比率	二次突起物 0.01 ~ 0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E ₁	配線回路形状
比較例	11	3.7	72%	84%	1.25	2.8	不良
	12	2.1	74%	84%	0.76	5.9	良好

【0052】表5より明らかなように、No.11は一次突起物の径が大きいためR zが大きくなり、またE₁が小さくなり、配線回路の形状が不良となった。またNo.12は一次突起物の径が小さいため引剥し強度が低く実用性に乏しいものとなった。

【0053】（比較例3）粗面化処理時間を1.5倍に延長した他は実施例1のNo.3と同じ方法で銅箔を試作し、この銅箔に実施例1と同じ条件で亜鉛メッキ、クロメート処理、シランカップリング処理を順に施し、次にガラスエポキシ樹脂プリプレグシートを積層して両面

銅張り積層板を試作し、この積層板について銅箔引剥し強さと E_t を実施例1と同じ方法により測定した

【0054】

【表6】

分類	試料 No	Rz μm	一次突起物 0.5~2.0 μm の比率	二次突起物 0.01~0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E_t	配線回路 形状
比較例	13	3.9	76%	——	1.26	3.6	不良

(注) 基部にエッチング残滓有り

【0055】表6より明らかなように、No.13は一次突起物が大きいので配線回路の形状が不良となり実用性に乏しいものとなった。

【0056】(比較例4) 通常の電解溶により厚さが $18\mu m$ でRzが $4.5\mu m$ の銅箔を試作した(No.14) また前記銅箔に実施例1のNo.3と同じ条件で一次突起物を形成した銅箔を試作した(No.15) 次にこれらの試料

は、実施例1と同じ条件で亜鉛メッキ、クロメート処理、シランカップリング処理を順に施し、さらにガラスエポキシ樹脂プリプレグシートと積層して両面銅張り積層板を試作し、この積層板について銅箔の引剥し強さと E_t を実施例1と同じ方法により測定した。

【0057】

【表7】

分類	試料 No	Rz μm	一次突起物 0.5~2.0 μm の比率	二次突起物 0.01~0.5 μm の比率	引剥し強さ Kg/cm	E_t	配線回路 形状
比較例	14	4.5	——	——	0.52	3.3	やや不良
	15	7.0	87%	——	1.24	2.2	不良

【0058】表7より明らかなように、No.14は一次突起物が形成されていないためRzは大きい引剥し強さが低く実用性が乏しく、またRzが小さく配線回路形状もやや不良であった。No.15はRzが小さく配線回路形状が不良であった。

【0059】

【発明の効果】本発明の印刷回路用銅箔は、突起物が一次と二次の二重に形成されているため絶縁樹脂板との接合強度が高い。また表面粗さRzが $1\sim 4\mu m$ と比較的平滑なため、エッチング時間を短くでき配線回路を良好な形状に形成できる。また多層回路基板に用いた場合絶縁層厚さが薄くても層間で絶縁不良が起きない。また銅箔と絶縁樹脂板間の密着性が良いので薬品の侵入が阻止されハローイングが起きない。また突起物の主成分を銅

にすることにより、突起物と銅箔、および一次と二次の突起物同士の密着性が向上する。突起物形成前の銅箔のRzを $2\mu m$ 以下にすることにより二重突起物形成後の銅箔のRzを容易に $4\mu m$ 以下にできる。本発明の銅箔を用いることにより高信頼性の印刷回路用銅張り積層板が得られる。本発明の銅箔に樹脂接着剤を塗布した樹脂接着剤付銅箔は絶縁樹脂板との接合強度が高く、得られる回路基板の信頼性が向上する。また樹脂接着剤付銅箔は薄手の銅箔でも取扱い易い。

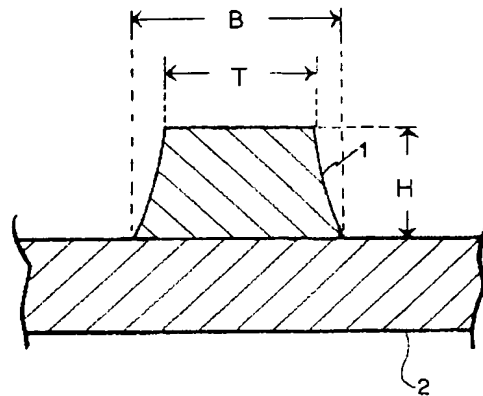
【図面の簡単な説明】

【図1】配線回路基板の横断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 配線回路
- 2 絶縁樹脂板

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成9年10月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】表5より明らかなように、No. 11は一次突起物の径が大きいのでR₁は4μm未満にもかかわらず、RTが小さくなり、配線回路の形状が不良となった。またNo. 12は一次突起物の径が小さいため引き剥がし強度が低く実用性に乏しいものとなった。

フロントページの続き

(72) 発明者 戸嶋 秀勝
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内

(72) 発明者 古谷 修一
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内